

대한민국 특허청
KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE

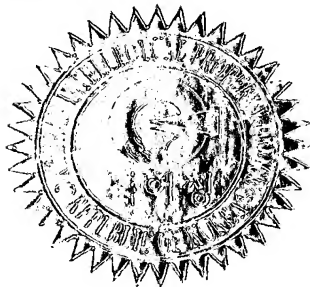
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2002-0042071
Application Number PATENT-2002-0042071

출원년월일 : 2002년 07월 18일
Date of Application JUL 18, 2002

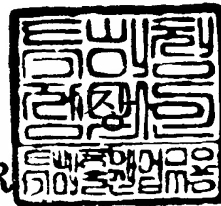
출원인 : 주식회사 하이닉스반도체
Applicant(s) Hynix Semiconductor Inc.



2002 년 11 월 05 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0005
【제출일자】	2002.07.18
【발명의 명칭】	유기 반사방지막 조성물 및 이를 이용한 포토레지스트의 패턴 형성 방법
【발명의 영문명칭】	ORGANIC ANTI-REFLECTIVE COATING COMPOSITION AND PHOTORESIST PATTERN-FORMING METHOD USING IT
【출원인】	
【명칭】	주식회사 하이닉스반도체
【출원인코드】	1-1998-004569-8
【대리인】	
【명칭】	특허법인 아주(대표변리사 정은섭)
【대리인코드】	9-2001-100005-9
【지정된변리사】	정은섭
【포괄위임등록번호】	2001-071442-5
【발명자】	
【성명의 국문표기】	정재창
【성명의 영문표기】	JUNG, Jae Chang
【주민등록번호】	641025-1144521
【우편번호】	134-797
【주소】	서울특별시 강동구 상일동 삼익주공아파트 주공7단지 724-303
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	신기수
【성명의 영문표기】	SHIN, Ki Soo
【주민등록번호】	560726-1000910
【우편번호】	463-070
【주소】	경기도 성남시 분당구 야탑2동 기산아파트 307-1301
【국적】	KR
【심사청구】	청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
특허법인 아주(대표변리사 정은섭) (인)

【수수료】

【기본출원료】 20 면 29,000 원

【가산출원료】 2 면 2,000 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 16 항 621,000 원

【합계】 652,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 반도체 소자 제조 공정 중 157 nm F_2 를 이용한 리소그래피용 포토레지스트를 사용하는 초미세 패턴 형성 공정에 있어서, 하부막층의 반사를 방지하고 광 및 포토레지스트 자체의 두께 변화에 의한 정재파를 제거할 수 있어서, 포토레지스트 패턴의 균일도를 증가시킬 수 있는 유기 반사 방지막 조성물 및 이를 이용한 패턴 형성 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 종래의 유기 반사 방지막에 유기 실리콘계의 중합체를 부가적으로 포함시킴으로써, 반사 방지막의 흡광도(absorbance)가 지나치게 크지 않도록 할 수 있으며, 이에 따라, 반사 방지막의 반사도(reflectance)를 최소화할 수 있어서, 정재파를 제거할 수 있고, 포토레지스트 패턴의 균일도를 증가시킬 수 있는 유기 반사 방지막 조성물 및 이를 이용한 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

【색인어】

유기 반사 방지막, 흡광도, 폴리 디메틸 실록세인, 반사율, 조성물

【명세서】**【발명의 명칭】**

유기 반사방지막 조성물 및 이를 이용한 포토레지스트의 패턴 형성 방법{ORGANIC ANTI-REFLECTIVE COATING COMPOSITION AND PHOTORESIST PATTERN-FORMING METHOD USING IT}

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <1> 본 발명은 반도체 소자 제조 공정 중 157 nm F_2 를 이용한 리소그래피용 포토레지스트를 사용하는 초미세 패턴 형성 공정에 있어서, 하부막층의 반사를 방지하고 광 및 포토레지스트 자체의 두께 변화에 의한 정재파를 제거할 수 있어서, 포토레지스트 패턴의 균일도를 증가시킬 수 있는 유기 반사 방지막 조성물 및 이를 이용한 패턴 형성 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 종래의 유기 반사 방지막 조성물에 유기 실리콘계의 중합체를 부가적으로 포함시킴으로써, 반사 방지막의 흡광도(absorbance)가 지나치게 크지 않도록 할 수 있으며, 이에 따라, 반사 방지막의 반사율(reflectance)을 최소화할 수 있어서, 정재파를 효과적으로 제거할 수 있고, 포토레지스트 패턴의 균일도를 증가시킬 수 있는 유기 반사 방지막 조성물 및 이를 이용한 패턴 형성 방법에 관한 것이다.
- <2> 반도체 제조 공정중 초미세 패턴 형성 공정에서는 포토 레지스트 막의 하부막층의 광학적 성질 및 감광막 두께의 변동에 의한 정재파(standing wave), 반사(reflective notching)와 상기 하부막으로부터의 회절광 및 반사광에 의한 포토레지스트 패턴의 CD(critical dimension)의 변동이 불가피하게 일어난다. 따라서, 노광원으로 사용하는

빛의 파장대에서 광 흡수를 잘하는 물질을 도입하여 하부막층에서 반사를 막을 수 있는 막을 하부막과 포토레지스트 사이에 도입하게 되었는데, 이 막이 반사방지막이다. 상기 반사방지막은 크게 사용되는 물질의 종류에 따라 무기계 반사방지막과 유기계 반사방지막으로 구분될 수 있다.

- <3> 한편, 최근에는 초미세 패턴 형성 공정에 있어서, 유기계 반사 방지막이 주로 사용되고 있는 바, 이러한 유기 반사방지막 조성물은 하기의 요건을 충족하여야 한다.
- <4> (1) 반사 방지막을 적층한 후, 그 상부에 포토레지스트를 코팅하는 공정에 있어서, 포토레지스트의 용매에 의하여 반사 방지막이 용해되지 않아야 한다. 이를 위해서는 반사 방지막 조성물을 코팅하고, 베이킹(bake)을 진행하여 반사 방지막을 적층하는 공정에 있어서, 이러한 반사 방지막이 가교 구조를 가지도록 설계되어야 하며, 이 때 부산물로써 다른 화학 물질이 발생해서는 안된다.
- <5> (2) 하부막 층으로부터의 난반사를 억제하기 위하여, 노광 광원의 파장대에서 빛을 흡수하는 물질을 함유하고 있어야 한다.
- <6> (3) 마지막으로, 상기 반사 방지막 조성물을 적층하는 공정에 있어서, 상기 가교 반응을 활성화시키기 위한 촉매가 필요하게 된다.
- <7> 이러한 요건을 충족하기 위하여, 종래의 유기 반사 방지막 조성물은 주로 반사 방지막이 가교 구조를 가질 수 있도록 하기 위한 가교제와, 노광 광원의 파장대에서 빛을 흡수할 수 있는 광흡수제 및 상기 가교 반응을 활성화시키기 위한 촉매로써 열산 발생제를 포함하여 구성됨이 일반적이었다.

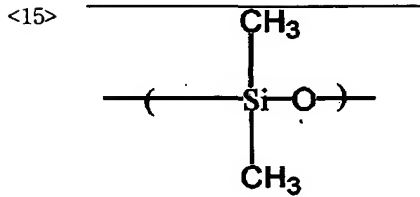
- <8> 한편, 유기 반사 방지막은 상기한 바와 같이, 노광 광원의 파장대에서 빛을 흡수함으로써, 하부 막층에서의 빛의 반사를 방지하는 역할을 하는 것이므로, 일반적으로 높은 흡광도를 가지는 것이 바람직하기는 하나, 흡광도가 항상 반사율과 반비례하는 것은 아니며, 오히려, 흡광도가 너무 높을 경우에는 반사 방지막을 통해 투과되는 빛의 양이 크게 줄어들게 되고, 이에 따라, 반사 방지막의 반사율이 증가하게 되어, 정재파를 효과적으로 제거할 수 없게 되고, 양호한 포토 레지스트 패턴을 얻을 수 없게 된다.
- <9> 따라서, 유기 반사 방지막의 흡광도는 0.3 내지 0.6의 값을 가지는 것이 바람직하나, 종래에 유기 반사 방지막 조성물에 사용되던 대부분의 유기 물질은 157nm F₂ 광원에 대해서 0.7 이상의 높은 흡광도를 가지게 되는 바, 이러한 물질을 사용하여 제조되는 종래의 유기 반사 방지막 조성물의 경우, 157nm의 빛에서 매우 높은 흡광도를 가지게 되고, 따라서, 이러한 조성물을 사용하여 유기 반사 방지막을 형성하면, 157nm F₂를 사용한 초미세 패턴 형성 공정에 있어서, 정재파를 효과적으로 제거할 수 없고, 이에 따라, 양호한 패턴을 형성할 수 없게 되는 것이다.
- <10> 이러한 종래 유기 반사 방지막 조성물의 문제점으로 인하여, 157nm F₂ 광원을 사용한 초미세 패턴 형성 공정에 사용됨으로써, 정재파를 효과적으로 제거할 수 있고, 안정한 포토 레지스트 패턴을 얻을 수 있도록 하는 유기 반사 방지막 조성물이 절실히 요구되어 왔다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <11> 이에 본 발명의 목적은 종래의 유기 반사 방지막 조성물에 157nm F₂ 광원에 대한 흡광도가 작은 유기 실리콘계 중합체를 부가적으로 포함시킴으로써, 유기 반사 방지막 조성물 및 이를 사용하여 형성된 반사 방지막이 상기 157nm의 파장대에서 지나치게 높은 흡광도를 가지는 것을 방지할 수 있고, 이에 따라, 정재파를 효과적으로 제거할 수 있으며, 양호한 포토 레지스트 패턴을 형성할 수 있도록 하는 유기 반사 방지막 조성물을 제공하는데 있다.
- <12> 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기의 유기 반사방지막 조성물을 사용함으로써, 157nm F₂ 광원을 사용하는 초미세 패턴 형성 공정에 있어서, 수직의 양호한 포토레지스트 패턴을 얻을 수 있도록 하는 패턴 형성 방법을 제공하는데 있다.

【발명의 구성 및 작용】

- <13> 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 형성된 반사 방지막이 가교 구조를 가질 수 있도록 하는 가교제; 노광 광원의 파장대에서 높은 흡광도를 가지는 광흡수제; 열산 발생제; 및 유기 용매를 포함하여 구성되는 유기 반사 방지막 조성물에 있어서, 하기 화학식 1의 구조를 가지며, 14000 내지 21000의 분자량을 가지는 폴리(디메틸실록세인) 중합체(polydimethylsiloxane)를 부가적으로 포함하여 구성됨을 특징으로 하는 유기 반사 방지막 조성물을 제공한다.
- <14> [화학식 1]

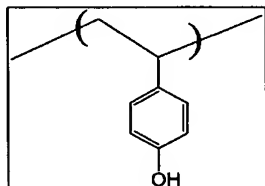


- <16> 상기 폴리(디메틸실록세인)중합체는 157nm의 빛에 대해 0.1 이하의 낮은 흡광도를 가지게 되는 바, 이러한 중합체가 부가적으로 포함됨으로써, 유기 반사 방지막 조성물에 있어서, 광흡수제, 가교제 등으로 사용되는 유기 물질이 157nm의 빛에 대해 0.7 이상의 높은 흡광도를 가진다고 하더라도, 최종 제조된 유기 반사 방지막 조성물은 157nm의 빛에 대해 0.3 내지 0.6의 바람직한 흡광도를 가질 수 있게 되며, 이에 따라, 상기 파장의 빛에 대한 반사 방지막의 반사율을 최소화 시킬 수 있어서, 정재파를 효과적으로 제거할 수 있고, 바람직한 포토 레지스트 패턴을 형성할 수 있게 되는 것이다.
- <17> 상기한 바와 같이, 본 발명에 의한 반사 방지막 조성물에 포함되는 폴리(디메틸실록세인) 중합체는 14000-21000의 분자량을 가지게 되는 바, 이러한 분자량은 통상적으로 사용되는 상기 폴리(디메틸실록세인) 중합체의 통상적인 분자량이다(Merck index, twelfth edition, 544-545 참조).
- <18> 상기 본 발명에 의한 유기 반사방지막 조성물에 있어서, 상기 광흡수제로는 종래의 반사 방지막 조성물에서 광흡수제로 사용되던 물질을 일반적으로 사용할 수 있으나, 하기 화학식 2의 구조를 가지는 폴리비닐페놀 중합체를 사용함이 바람직하다. 이러한 폴리 비닐 페놀중합체는 이미 종래부터 반사 방지막 조성물을 위한 광흡수제로 사용되어 오던 물질로써, 157nm의 빛에 대해 높은 흡광도를 가지고 있으며, 하이드록시기가 포함되어 있어서, 반사 방지막 조성물에 함께 포함되는 가교제와 반응을 일으킴으로써, 가교 결합

을 형성할 수 있게 되는 바, 이러한 가교 결합으로 인하여 형성된 유기 반사 방지막이 포토레지스트의 용매에 용해되지 않게 되는 것이다.

<19> [화학식 2]

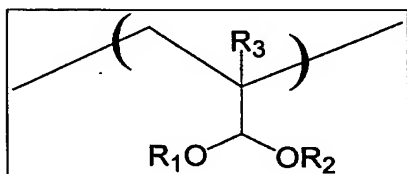
<20>



<21> 또한, 상기 본 발명에 의한 조성물에 있어서, 상기 가교제로는 종래의 유기 반사 방지막 조성물에서 가교제로써 사용되어 오던 물질들을 일반적으로 사용할 수 있으나, 아세탈계 화합물을 사용함이 바람직하며, 특히, 하기 화학식 3의 구조를 가지며, 3000-10000의 분자량을 가지는 중합체를 사용함이 바람직하다. 다만, 이러한 가교제에 있어서, 상기 중합체는 3000-100000의 분자량을 가지게 되는 바, 이는 반사 방지막 조성물에 있어서, 가교제로 사용되는 중합체의 일반적인 분자량이다.

<22> [화학식 3]

<23>



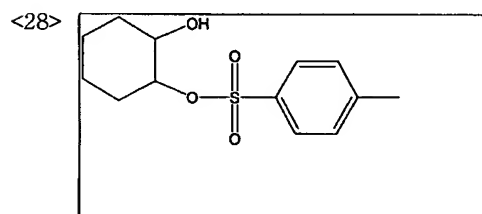
<24> 상기 화학식 3에서, R₁ 및 R₂는 각각 측쇄 또는 직쇄 치환된 C₁ ~ C₁₀의 알킬기를, R₃는 수소 또는 메틸기를 나타낸다.

<25> 상기 화학식 3의 중합체와 같은 아세탈계 화합물은 산의 존재 하에서 알코올과의 반응에 의하여, 가교 결합을 할 수 있는 물질로 하이드록시기를 포함하는 광흡수제, 예를 들

어, 상기 폴리비닐페놀과 반응함으로써 가교 결합을 형성하게 되며, 상기한 바와 같이, 이러한 가교 결합으로 인하여 형성된 유기 반사 방지막이 용매에 용해되지 않게 되는 것이다. 상기 중합체는 (메트)아크롤레인을 중합시켜 폴리(메트)아크롤레인을 제조한 후, 제조된 결과물을 추출 또는 주쇄치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬알코올과 반응시킴으로써 제조된다. 상기 중합체 및 구체적인 제조 방법은 본 발명의 출원인이 1999. 12. 23.자로 출원한 한국 특허 출원 제 99-61343 호(2001. 7. 5. 공개) 및 제 99-61344 호(2001. 7. 5. 공개)에 개시되어 있다.

<26> 그리고, 상기 본 발명에 의한 유기 반사 방지막용 조성물에 있어서, 상기 열산 발생제로는 종래에 열산 발생제로 사용되던 물질을 일반적으로 사용할 수 있으나, 특히, 하기 화학식 4의 구조를 가지는 2-하이드록시헥실파라톨루엔설포네이트 (2-hydroxyethyl p-toluenesulfonate)를 사용함이 바람직하다.

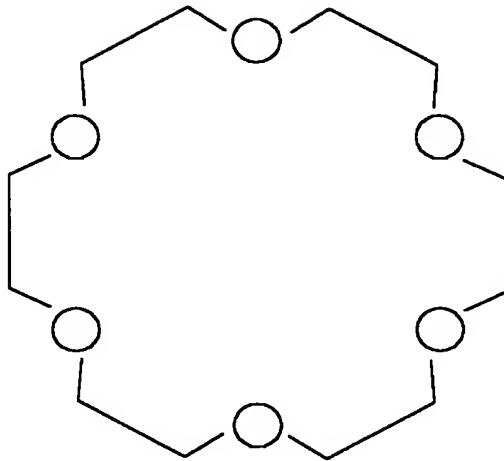
<27> [화학식 4]



<29> 상기한 바와 같이, 열산 발생제는 상기 가교제와 광흡수제의 하이드록시기 사이에 일어나는 가교 반응을 활성화시키기 위한 촉매로써, 상기 열산 발생제를 포함하는 웨이퍼 상에 도포한 후, 베이크 등의 열공정을 수행하면 상기 열산 발생제로부터 산이 발생되고, 이렇게 발생된 산의 존재하에, 상기한 바와 같은 가교 반응이 일어나서, 포토레지스트의 용매에 용해되지 않는 유기 반사 방지막이 형성되는 것이다.

- <30> 상기 본 발명에 의한 유기 반사 방지막 조성물에 있어서, 상기 광흡수제로 사용되는 화학식 1의 폴리비닐페놀 중합체는 조성물에 포함되는 가교제의 양에 대해 50-400 중량%의 양으로 포함됨이 바람직하며, 상기 열산 발생제는 조성물에 포함되는 가교제의 양에 대해 10-200중량%의 양으로 포함됨이 바람직하고, 상기 유기 용매는 본 발명에 의한 조성물에 포함되는 가교제 및 광흡수제의 전체 양에 대하여 1000-10000중량%의 양으로 포함됨이 바람직하며, 상기 폴리(디메틸실록세인) 중합체는 상기 조성물에 포함되는 가교제 및 광흡수제의 전체 양에 대하여, 20-100중량%의 양으로 포함됨이 바람직하다.
- <31> 상기 조성물이 각 구성 성분을 이러한 조성비로 포함함으로써, 포토레지스트 하부막층으로부터의 난반사를 효과적으로 방지할 수 있는 동시에, 포토레지스트 하부의 언더커팅을 방지할 수 있어서, 수직의 양호한 패턴을 얻을 수 있게 된다. 또한, 상기 폴리(디메틸실록세인) 중합체가 상기의 양으로 포함됨으로써, 최종 제조된 반사 방지막이 157nm의 빛에 대하여 가장 바람직한 흡광도를 가질 수 있어서, 하부막층의 반사에 의한 정재파를 효과적으로 제거할 수 있게 되는 것이다.
- <32> 또한, 상기 본 발명에 의한 유기 반사 방지막 조성물은 부가적으로 크라운 에테르 계열의 화합물을 산화산 방지제로써, 포함하여 구성될 수 있으며, 바람직하게는 하기 화학식 5의 구조를 가지는 18-크라운-6(1, 4, 7, 10, 13, 16-헥사옥사시클로옥타데칸)을 부가적으로 포함하여 구성될 수 있다.
- <33> [화학식 5]

<34>



<35> 상기 크라운 에테르 계열의 화합물은 상기 화학식 5에서 볼 수 있는 바와 같이, 왕관 형태의 환형 구조를 가지는 화합물으로써, 상기 환형 구조 내에 산소 원자를 포함하게 되는 바, 이러한 화합물은 유기 용매 내에서 상기 환형 구조 내에 존재하는 산소 원자들이, 환형 중심부의 공동(cavity)의 크기와 일치하는 특정 양이온과 상호 작용을 일으킬 수 있다. 즉, 반사 방지막 조성물에 이러한 화합물이 부가적으로 포함됨으로써, 포토레지스트의 패턴 형성 과정에서 현상액과 폴리비닐페놀의 반응에 의해 발생한 산이 패턴의 하부로 확산됨으로써, 언더커팅 현상이 일어나는 것을 방지할 수 있으며, 이에 따라 수직의 양호한 포토 레지스트 패턴이 형성되도록 할 수 있다.

<36> 상기 산확산 방지제는 상기 조성물에 포함되는 열산 발생제의 양을 기준으로 30-500몰%의 양으로 포함됨이 바람직하다.

<37> 본 발명은 또한, 상기 본 발명에 의한 유기 반사 방지막 조성물을 피식각층 상부에 도포하는 단계; 상기 결과물에 대해 베이킹 공정을 진행하여, 가교 결합을 형성시킴으로써 유기 반사 방지막을 형성하는 단계; 상기 형성된 유기 반사 방지막 상부에 포토레지스

트를 도포하고, 노광한 다음 현상하여 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계로 구성됨을 특징으로 하는 포토레지스트의 패턴 형성 방법을 제공한다.

- <38> 상기 본 발명에 의한 패턴 형성 방법에 의하면, 유기 반사 방지막 조성물로서 폴리(디메틸실록세인)을 포함하는 본 발명에 의한 반사 방지막 조성물을 사용하므로, 최종 형성된 반사 방지막일 157nm F₂의 광원에 대해 0.3 내지 0.6의 적당한 흡광도를 가지도록 할 수 있으며, 이에 따라, 반사 방지막의 반사율을 최소화할 수 있어서, 정재파를 효과적으로 제거할 수 있게 되며, 이에 따라, 157nm F₂의 광원을 사용하는 초미세 패턴 형성 공정에 바람직하게 사용될 수 있는 반사 방지막을 제공할 수 있게 되는 것이다.
- <39> 상기 본 발명에 의한 패턴 형성 방법에 있어서, 상기 베이킹 공정은 150-300℃의 온도에서 1-5분간 수행함이 바람직하다. 이러한 조건으로 베이킹을 진행함으로써, 열산 방지막으로부터 산이 발생되어, 반사 방지막 내에 가교 결합이 형성되며, 이에 따라, 포토레지스트의 용매에 용해되지 않는 반사 방지막이 형성된다.
- <40> 또한, 상기 본 발명에 의한 패턴 형성 방법에 있어서, 상기 패턴을 형성하는 단계 중 노광하기 전이나 후에 베이킹 공정을 부가적으로 진행할 수 있으며, 이러한 베이킹 공정은 70-200℃의 온도에서 수행됨이 바람직하다.
- <41> 본 발명에 의한 상기 반사 방지막 조성물 및 패턴 형성 방법은 주로 F₂ 광원을 사용하는 초미세 패턴 형성 공정에 적용되나, ArF, KrF, EUV를 포함하는 원자외선(DUV), E-빔, X-선 또는 이온빔을 사용하여 수행되는 초미세패턴 형성 공정에 있어서도 마찬가지로 적용될 수 있다.

<42> 본 발명은 또한, 상기 본 발명에 의한 패턴 형성 방법을 통하여 제조되는 반도체 소자를 제공한다.

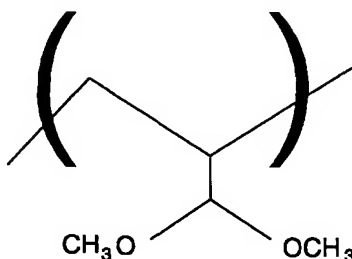
<43> 이하 본 발명의 바람직한 실시예를 통하여 보다 구체적으로 설명한다. 그러나, 본 실시예는 본 발명의 권리범위를 한정하는 것은 아니고 단지 예시로 제시된 것이다.

<44> (비교예 1) 종래 기술에 의한 유기 반사 방지막의 흡광도 측정

<45> 하기 화학식 6의 구조를 가교제 0.13g, 상기 화학식 2의 구조를 가지는 폴리비닐페놀 0.26g 및 상기 화학식 4의 열산 발생제 0.085g를 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 용매 13g에 용해시킨 후, 이를 다시 0.2 μ m의 미세필터에 통과시켜 유기 반사 방지막 조성물을 제조하였다. 이와 같이 제조된 유기 반사 방지막 조성물을 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 도포시킨 후, 240℃에서 90초간 베이킹하여 가교시킴으로써, 반사 방지막을 형성하였다. 이후, 193nm ArF 광원 및 157nm F₂ 광원에 대한 상기 반사 방지막의 흡광도를 측정하였으며, 이러한 측정 결과를 하기의 표 1에 나타내었다.

<46> [화학식 6]

<47>



<48> (비교예 2) 종래 기술에 의한 유기 반사 방지막의 흡광도 측정

<49> 폴리 비닐 페놀의 첨가량을 0.26g 대신 0.13g으로 하여, 상기 비교예 1의 방법에 따라 반사 방지막을 형성하고, 이러한 반사 방지막의 157nm 및 193nm광원에 대한 흡광도를 마찬가지로 측정하여, 하기의 표 1에 나타내었다.

<50> (비교예 3) 종래 기술에 의한 유기 반사 방지막의 흡광도 측정

<51> 가교제의 첨가량을 0.26g으로, 폴리 비닐 페놀의 첨가량을 0.13g으로 하여, 상기 비교예 1의 방법에 따라 반사 방지막을 형성하고, 이러한 반사 방지막의 157nm 및 193nm광원에 대한 흡광도를 마찬가지로 측정하여, 하기의 표 1에 나타내었다.

<52> 【표 1】

종래 기술에 의한 반사 방지막의 157nm 및 193nm에 대한 흡광도			
	비교예 1	비교예 2	비교예 3
흡광도(157nm)	0.89	0.85	0.79
흡광도(193nm)	0.82	0.70	0.48

<53> (실시예 1) 본 발명에 의한 유기 반사 방지막의 흡광도 측정

<54> 상기 화학식 6의 구조를 가교제 0.13g, 상기 화학식 2의 구조를 가지는 폴리비닐페놀 0.26g, 상기 화학식 3의 열산 발생제 0.085g 및 상기 화학식 1의 구조를 가지는 폴리 (디메틸 실록세인) 중합체 0.13g을 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 용매 13g에 용해시킨 후, 이를 다시 0.2 μ m의 미세필터에 통과시켜 유기 반사 방지막 조성물을 제조하였

다. 이후, 상기 비교예와 같은 방법으로 157nm에 대한 흡광도를 측정하여, 하기의 표 2에 나타내었다.

<55> (실시예 2) 본 발명에 의한 유기 반사 방지막의 흡광도 측정

<56> 폴리 비닐 페놀의 첨가량을 0.26g 대신 0.13g으로 하여, 상기 실시예 1의 방법에 따라 반사 방지막을 형성하고, 이러한 반사 방지막의 157nm광원에 대한 흡광도를 마찬가지로 측정하여, 하기의 표 2에 나타내었다.

<57> (실시예 3) 본 발명에 의한 유기 반사 방지막의 흡광도 측정

<58> 가교제의 첨가량을 0.26g으로, 폴리 비닐 페놀의 첨가량을 0.26g으로 하여, 상기 실시예 1의 방법에 따라 반사 방지막을 형성하고, 이러한 반사 방지막의 157nm광원에 대한 흡광도를 마찬가지로 측정하여, 하기의 표 2에 나타내었다.

<59> 【표 2】

	실시예 1	실시예 2	실시예 3
흡광도(157nm)	0.54	0.48	0.58

<60> 상기 비교예 1 내지 3 및 실시예 1 내지 3에서 볼 수 있는 바와 같이, 종래 기술에 의한 반사 방지막의 경우, 이제까지 사용되던 193nm ArF 광원에 대해서는 가교제의 흡광도가 비교적 낮아서, 가교제와 광흡수제의 조성비를 조절함으로써, 반사 방지막의 흡광도

를 0.3 내지 0.6의 범위로 만들 수 있으나, 157nm F₂의 광원에 대해서는 가교제 및 광 흡수제의 흡광도가 모두 0.7 이상이어서, 형성된 반사 방지막의 흡광도 또한 매우 높게 되며, 이에 따라, 157nm F₂ 광원을 사용하는 초미세 패턴 형성 공정에 있어서, 반사 방지막으로 사용하기에 적당하지 아니하다.

<61> 이에 비하여, 본 발명에 의한 반사 방지막 조성물의 경우, 157nm의 빛에 대하여, 0.1 이하의 낮은 흡광도를 가지는 폴리 (디메틸 실록세인) 중합체를 포함하여 구성되므로, 이에 의하여, 형성된 반사 방지막이 157nm 빛에 대하여, 0.3 내지 0.6의 바람직한 흡광도를 가지도록 할 수 있고, 이에 따라, 반사율을 최소화할 수 있어서, 하부막층의 반사 및 정재파를 효과적으로 제거할 수 있게 된다.

【발명의 효과】

<62> 상기한 바와 같이, 본 발명에 의한 유기 반사 방지막 조성물은 157nm F₂ 광원에 대해 0.3 내지 0.6의 바람직한 흡광도를 가질 수 있게 되는 바, 반사 방지막의 157nm 빛에 대한 반사율을 최소화할 수 있어서, 하부막층의 반사 및 정재파를 효과적으로 제거할 수 있으며, 이에 따라, 양호한 포토 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.

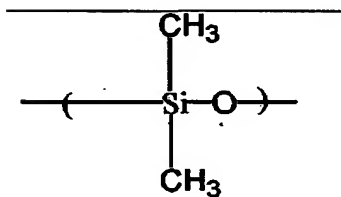
<63> 또한, 본 발명에 의하면, 향후 포토 레지스트 패턴 형성을 위한 주된 공정이 되리라고 예정되는 157nm F₂ 광원을 사용하는 초미세 패턴 형성 공정에 있어서, 적당하게 사용될 수 있는 유기 반사 방지막 및 이를 이용한 패턴 형성 방법으로 제공할 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

형성된 반사 방지막이 가교 구조를 가질 수 있도록 하는 가교제; 노광 광원의 파장대에
서 높은 흡광도를 가지는 광흡수제; 열산 발생제; 및 유기 용매를 포함하여 구성되는 유
기 반사 방지막 조성물에 있어서, 하기 화학식 1의 구조를 가지며, 14000 내지 21000의
분자량을 가지는 폴리(디메틸실록세인) 중합체(polydimethylsiloxane)를 부가적으로 포
함하여 구성됨을 특징으로 하는 유기 반사 방지막 조성물.

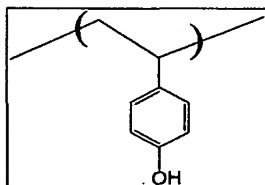
[화학식 1]



【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 광흡수제로는 하기 화학식 2의 구조를 가지는 폴리비닐페놀 중
합체를 사용함을 특징으로 하는 유기 반사 방지막 조성물.

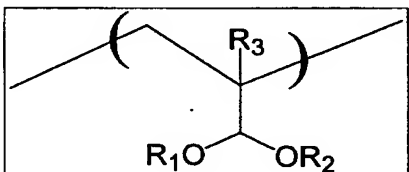
[화학식 2]



【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 가교제로는 하기 화학식 3의 구조를 가지며, 분자량이 3000-100000인 중합체를 사용함을 특징으로 하는 유기 반사 방지막 조성물.

[화학식 3]

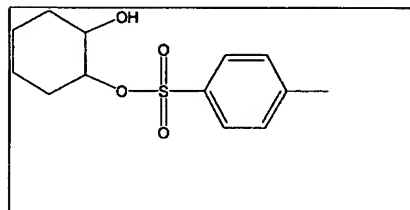


상기 화학식 3 에서, R_1 및 R_2 는 각각 측쇄 또는 직쇄 치환된 $C_1 \sim C_{10}$ 의 알킬기를, R_3 는 수소 또는 메틸기를 나타낸다.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서, 상기 열산 방지제로는 하기 화학식 4의 구조를 가지는 2-하이드록시 헥실파라톨루엔설포네이트를 사용함을 특징으로 하는 유기 반사 방지막 조성물.

[화학식 4]



【청구항 5】

제 2 항에 있어서, 상기 광흡수제로 사용되는 폴리비닐페놀 중합체는 조성물에 포함되는 가교제의 양에 대해 50-400 중량%의 양으로 포함됨을 특징으로 하는 유기 반사 방지막 조성물.

【청구항 6】

제 4 항에 있어서, 상기 열산 발생제는 조성물에 포함되는 가교제의 양에 대해 10-200 중량%의 양으로 포함됨을 특징으로 하는 유기 반사 방지막 조성물.

【청구항 7】

제 1 항에 있어서, 상기 유기 용매는 조성물에 포함되는 가교제 및 광흡수제의 전체 양에 대하여 1000-10000중량%의 양으로 포함됨을 특징으로 하는 유기 반사 방지막 조성물.

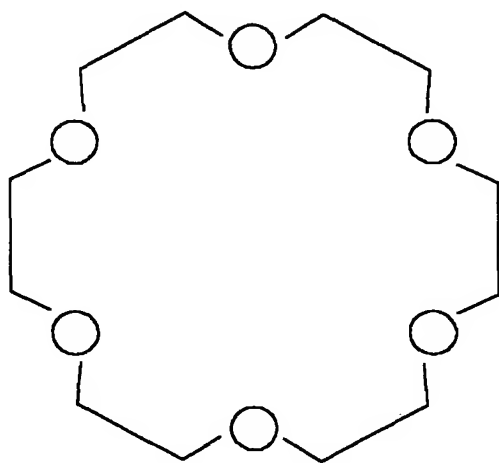
【청구항 8】

제 1 항에 있어서, 상기 폴리(디메틸실록세인) 중합체는 상기 조성물에 포함되는 가교제 및 광흡수제의 전체 양에 대하여, 20-100중량%의 양으로 포함됨을 특징으로 하는 유기 반사 방지막 조성물.

【청구항 9】

제 1 항에 있어서, 하기 화학식 5의 구조를 가지는 18-크라운-6(1, 4, 7, 10, 13, 16-헥사옥사시클로옥타데칸)을 산화산 방지제로써 부가적으로 포함하여 구성됨을 특징으로 하는 유기 반사 방지막 조성물.

[화학식 5]



【청구항 10】

제 9 항에 있어서, 상기 산화산 방지제는 상기 조성물에 포함되는 열산 발생제의 양을 기준으로 30-500몰%의 양으로 포함됨을 특징으로 하는 유기 반사 방지막 조성물.

【청구항 11】

제 1 항 내지 제 10 항에 의한 유기 반사 방지막 조성물을 피식각층 상부에 도포하는 단계; 상기 결과물에 대해 베이킹 공정을 진행하여, 가교 결합을 형성시킴으로써 유기

반사 방지막을 형성하는 단계; 상기 형성된 유기 반사 방지막 상부에 포토레지스트를 도포하고, 노광한 다음 현상하여 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계로 구성됨을 특징으로 하는 포토레지스트의 패턴 형성 방법.

【청구항 12】

제 11 항에 있어서, 상기 베이킹 공정은 150-300℃의 온도에서 1-5분간 수행함을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

【청구항 13】

제 11 항에 있어서, 상기 패턴을 형성하는 단계 중 노광하기 전이나 후에 베이킹 공정을 부가적으로 진행함을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

【청구항 14】

제 13 항에 있어서, 상기 베이킹 공정은 70-200℃의 온도에서 수행됨을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

【청구항 15】

제 11 항에 있어서, 상기 패턴 형성 방법은 F_2 , ArF, KrF, EUV를 포함하는 원자의선 (DUV), E-빔, X-선 또는 이온빔을 광원으로 사용하는 초미세패턴 형성 공정에 적용됨을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

【청구항 16】

제 11 항에 의한 패턴 형성 방법을 통하여 제조되는 반도체 소자.